

明細書

接着用ゴム組成物

技術分野

本発明は、接着用ゴム組成物に関し、更に詳しくは、粒径を規定した金属アセチルアセトナートを所定量配合することによって破断特性を改良した接着用ゴム組成物に関する。

背景技術

タイヤのスチールコートゴム等、ゴムと金属との接着を目的に有機コバルト酸塩を添加することが一般的に行なわれている。有機コバルト酸塩の種類は種々あるが、これをコバルトアセチルアセトナートとして酸化劣化の防止、接着性の向上を図ることが行なわれている（例えば特開昭54-47778号公報、特開平5-65370号公報など参照）。一方、このような金属との接着を目的としたゴムは、例えばタイヤのベルトコートなど複合材として用いられることが多く、物理的な強度や破断特性が重要となる。しかしながら、コバルトアセチルアセトナートはゴムに不溶性の物質で、分散性がよくないために物性のバラツキや、特に破断強度の低下といった問題をしばしば引き起こしている。

発明の開示

従って、本発明の目的は、コバルトアセチルアセトナートなどの金属アセチルアセトナートを含む接着用ゴム組成物の破断特性を改良することにある。

本発明に従えば、ゴム成分100重量部及び平均粒径が50μm

以下の金属アセチルアセトナート 0.1 ~ 3 重量部含んでなる接着用ゴム組成物が提供される。

また、本発明によれば、ゴム成分 100 重量部及び平均粒径が 50 μm 以下の金属アセチルアセトナートを、その混合時における最高到達温度 140 °C 以下の温度で混合して得られる接着用ゴム組成物が提供される。

発明を実施するための最良の形態

本明細書及び請求の範囲の記載において、単数形は、前後の記載からそれが単数であることが明確でない限り、複数形を含むものとする。

本発明では、接着用ゴム組成物に配合使用される金属アセチルアセトナートの粒子径を一定以下とし、好ましくは更にその混合温度を一定温度以下に規定することによって、接着用ゴム組成物の破断特性が特段に改良されることを見出した。

本発明の接着用ゴム組成物に使用される金属アセチルアセトナートとしては、例えばコバルト (II) アセチルアセトナート、コバルト (III) アセチルアセトナート、ニッケル (II) アセチルアセトナート、ジルコニウム (IV) アセチルアセトナート、亜鉛 (II) アセチルアセトナート、銅 (II) アセチルアセトナート、鉄 (II) アセチルアセトナート、鉄 (III) アセチルアセトナート、クロム (III) アセチルアセトナート、マンガン (II) アセチルアセトナート及びモリブデン (II) アセチルアセトナートなどが挙げられる。これらのうち、コバルト (II) アセチルアセトナートおよび／またはコバルト (III) アセチルアセトナートの使用が特に好ましい。

本発明の接着用ゴム組成物においては、平均粒径が 50 μm 以下

、好ましくは $10\sim20\mu\text{m}$ の金属アセチルアセトナートを、ゴム成分100重量部に対して、0.1~3重量部、好ましくは0.5~2重量部配合することによって、接着性を良好に維持しつつ破断特性を改良することができる。前記金属アセチルアセトナートの粒径が $50\mu\text{m}$ を超えると、得られるゴム組成物の接着性及び破断強度が低下するので好ましくない。また、その配合量が0.1重量部未満では所期の効果が発揮されず、逆に3重量部を超えると破断強度が低下するので好ましくない。

更に、本発明の接着用ゴム組成物では、前記所定粒径、所定配合量の金属アセチルアセトナートをゴム組成物に配合する際の混合時における最高到達温度を 140°C 以下、好ましくは $90\sim120^\circ\text{C}$ の温度範囲にコントロールすることが一層好ましい。この温度範囲で混合することによって、金属アセチルアセトナートのゴム中への分散が良好となり、破断強度の低下を一層抑えることができる。

本発明の接着用ゴム組成物に使用するゴム成分としては、タイヤ用ゴムとして使用できる任意のゴム、例えばジエン系ゴムを単独で、又はこれらの任意の混合物を使用することができる。具体例としては、例えば各種天然ゴム（N R）や合成ジエン系ゴムである各種のブタジエンゴム（B R）、スチレン-ブタジエン共重合体ゴム（S B R）、ポリイソプレンゴム（I R）、ブチルゴム（I I R）、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体ゴム、クロロプロレンゴム、エチレン-プロピレン-ジエン共重合体ゴム、スチレン-イソプレン共重合体ゴム、スチレン-ブタジエン共重合体ゴム等が挙げられる。これらのうち、天然ゴムを多く用いたブレンドが接着性及びゴム強度の点から望ましい。

本発明の接着用ゴム組成物に一般に使用される硫黄は、ゴム成分100重量部に対し、好ましくは3~10重量部、より好ましくは

5～8重量部の量で配合される。この配合量が少ないと接着性が悪くなるおそれがあり、逆に多過ぎると得られるゴム組成物の物性が低下し、老化後の接着性も劣るようになるおそれがある。

本発明の接着用ゴム組成物には、更に、その他の加硫又は架橋剤、加硫又は架橋促進剤、カーボンブラックやシリカ等の補強性充填剤、各種オイル、老化防止剤、充填剤、軟化剤、可塑剤等のタイヤ用その他一般に配合される各種配合剤、添加剤を配合することができ、これら配合剤および添加剤の配合量も、本発明の目的に反しない限り、一般的な量とすることができます。これらのうち、カーボンブラックはN234級やN330級のものを45～65p h r（ゴム100重量部中の重量部数）使用するのが望ましく、亜鉛華を3～11p h r、ステアリン酸1p h r以下、加硫促進剤1p h r以下配合するのが特に好ましい。

実施例

以下、実施例、比較例及び標準例によって本発明を更に説明するが、本発明の範囲をこれらの実施例に限定するものでないことは言うまでもない。

標準例1、実施例1～2及び比較例1

A S T M D 1 8 7 1に準拠し、以下の表Iに示す各配合成分を混合温度120°Cで混練した未加硫ゴム組成物に、3+9+15(0.17)構造（注：これはそれが径0.17mmの素線3本、9本及び15本から構成される3層撚り構造であることを意味する）のプラスメッキしたスチールコードを埋設長さが25mmとなるように埋設し、次にこれを148°Cで45分間加硫して試料を得た。この試料に、更に130°C、湿度95%の条件下で、72時間湿熱劣化を施した後、コードを引抜き、ゴム被覆率(%)を測定し

た。

結果を表Ⅰに示す。この数値が大きい方がゴムの被覆率が高く、耐湿熱劣化性が良好である。

表 I

配合（重量部）	比較例 1	実施例 1	実施例 2	標準例 1
天然ゴム ¹⁾	100	100	100	100
カーボンプラック ²⁾	58	58	58	58
酸化亜鉛 ³⁾	9	9	9	9
老化防止剤 ⁴⁾	1.5	1.5	1.5	1.5
ステアリン酸 ⁵⁾	0.5	0.5	0.5	0.5
硫黄 ⁶⁾	7	7	7	7
加硫促進剤 ⁷⁾	0.7	0.7	0.7	0.7
ナフテン酸コバルト ⁸⁾	1.6	-	-	-
コバルト(III)アセチルアセトナート(粒径10μm) ⁹⁾	-	1	-	-
コバルト(III)アセチルアセトナート(粒径50μm) ⁹⁾	-	-	1	-
コバルト(III)アセチルアセトナート(粒径200μm) ⁹⁾	-	-	-	1
評価物性				
ゴム被覆率（温熱劣化）（%）	65	100	100	100

(註)

- 1) RSS #3
- 2) N326、シースト300(東海カーボン製)
- 3) 亜鉛華、銀嶺R(東邦亜鉛製)
- 4) SUNTEX 6PPD(FLEXYS製)
- 5) ピーズステアリン酸(日本油脂製)
- 6) クリテックスHSOT20(アクゾノーベル製)
- 7) ノクセラードZ-G(大内新興化学工業製)
- 8) ナフテレン酸コバルト10%(日鉄マテリアルズ製)
- 9) 日本化学生産製コバルト(III)アセトナートは市販のコバルト(III)アセチルアセトナート製品を粉碎し、あるいはにかけてそれぞれの平均粒径のものを得て使用)

実施例 1～3、比較例 2 及び標準例 1～2

以下の表Ⅱに示す各配合成分を各所定の混合温度で混練してゴム組成物を得、次にこれを148°Cで45分間プレス加硫して、厚さ2mmのゴムシートに成形し、このシートからJIS3号ダンベル形状の試験片を打抜き、JIS K 6251に準拠して破断強度を測定した。

結果は、表Ⅱに、各混合温度における比較例2の値を100として指數で示した。この数値が大きい程、破断強度の低下が抑制されており、良好と言える。

表Ⅱ

配合(重量部)	比較例2	実施例1		実施例2		実施例3		標準例1		標準例2	
		100	58	100	58	100	58	100	58	100	58
天然ゴム ¹⁾	100	100	9	1.5	1.5	1.5	9	1.5	9	1.5	9
カーボンブラック ²⁾	58	58	9	0.5	0.5	0.5	9	0.5	9	0.5	9
酸化亜鉛 ³⁾	9	1.5	1.5	7	7	7	7	7	7	7	7
老化防止剤 ⁴⁾	1.5	1.5	0.5	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7
ステアリン酸 ⁵⁾	0.5	0.5	0.5	-	-	-	-	-	-	-	-
硫黄 ⁶⁾	0.5	0.5	0.5	1	1	1	1	1	1	1	1
加硫促進剤 ⁷⁾	0.7	0.7	0.7	-	-	-	-	-	-	-	-
コバルト(III)アセチルセトナート(粒径10 μm) ⁸⁾	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
コバルト(III)アセチルセトナート(粒径20 μm) ⁸⁾	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
コバルト(III)アセチルセトナート(粒径50 μm) ⁸⁾	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
コバルト(III)アセチルセトナート(粒径100 μm) ⁸⁾	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
コバルト(III)アセチルセトナート(粒径200 μm) ⁸⁾	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
評価物性											
破断強度(混合温度100°C)(指數)	100	96.4	95.3	101.2	79.1	86.2					
破断強度(混合温度120°C)(指數)	100	100.8	97.6	99.6	82.2	87.0					
破断強度(混合温度140°C)(指數)	100	98.3	96.6	97.5	81.0	89.5					
破断強度(混合温度160°C)(指數)	100	95.1	92.4	93.3	83.6	88.4					
破断強度(混合温度180°C)(指數)	100	93.2	89.1	90.5	80.0	85.5					

(註)

- 1) RSS #3
- 2) N326 シースト300 (東海カーボン製)
- 3) 亜鉛、銀嶺R (東邦亜鉛製)
- 4) SUNTEX 6PPD (日本油脂製)
- 5) ピーテクスHOTS (アクゾノーベル製)
- 6) ノクセラードZ-G (大内新興化学工業製)
- 7) 表I 脚注参照
- 8) 表I 脚注参照

上記表Ⅰ及び表Ⅱの結果から、平均粒径 $50\text{ }\mu\text{m}$ 以下の金属アセチルアセトナートを使用した接着性ゴム組成物では、従来の粒径 $100\text{ }\mu\text{m}$ 又は $200\text{ }\mu\text{m}$ を用いたものに比して、接着性を維持しつつ、破断強度が優れていることが分る。また、混合温度を 140°C 以下とした場合には、それより高い混合温度とした場合に比して、一層破断強度の低下が抑制されていることが分る。

産業上の利用可能性

本発明による接着用ゴム組成物は、スチールコード等の金属部材との接着性を維持しつつ、ゴムとしての破断物性に優れることから、タイヤのスチールコード被覆用ゴム組成物、トラックバス用タイヤのベルトコートゴムなどとして有効に利用できる。

請 求 の 範 囲

1. ゴム成分 100 重量部及び平均粒径が 50 μm 以下の金属アセチルアセトナート 0.1 ~ 3 重量部を含んでなる接着用ゴム組成物。
2. 前記ゴム成分及び金属アセチルアセトナートを、その混合時における最高到達温度 140 °C 以下の温度で混合してなる請求項 1 に記載の接着用ゴム組成物。
3. 前記金属アセチルアセトナートがコバルト (II) アセチルアセトナートもしくはコバルト (III) アセチルアセトナート又はそれらの混合物である請求項 1 又は 2 に記載の接着用ゴム組成物。
4. 請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の接着用ゴム組成物を使用したタイヤ。